

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-222368

(43)公開日 平成6年(1994)8月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 2 5	9225-2K		
// C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-9488

(22)出願日 平成5年(1993)1月22日

(71)出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72)発明者 澤畑 清

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 阿部 豊彦

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 鶴岡 義博

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内

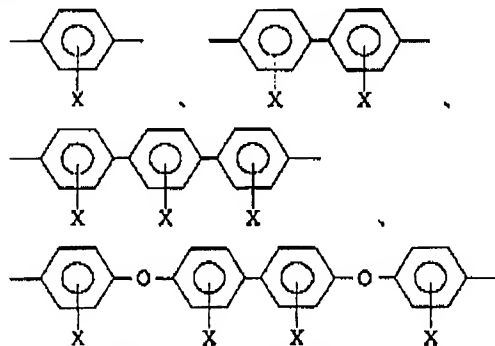
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶セル用配向処理剤

(57)【要約】

【構成】 テトラカルボン酸二無水物とジアミンからなり、加熱処理により有機溶剤に不溶化したポリイミド樹脂において、ジアミン成分として下記化学式に示される2価の有機基を少なくとも10モル%以上含有する液晶セル用配向処理剤。

【化1】



【効果】 本発明の液晶配向処理剤を使用することにより、ラビング処理条件による液晶傾斜配向角の変化を低

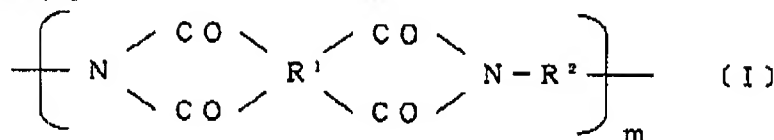
減させ、より均一な液晶傾斜配向角を得ることが可能である。また更には強いラビング条件でも高い液晶傾斜配向角を得ることが可能である。

(2)

特開平6-222368

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔I〕

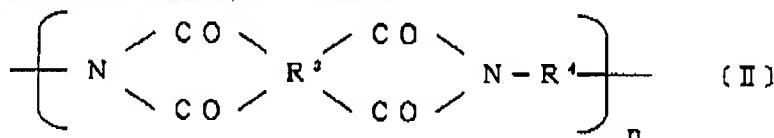


で表されるポリイミド樹脂が（式中 R¹はテトラカルボン酸または其の誘導体を構成する4価の有機基であり、

R²はジアミンを構成する2価の有機基を表す。mは正整数

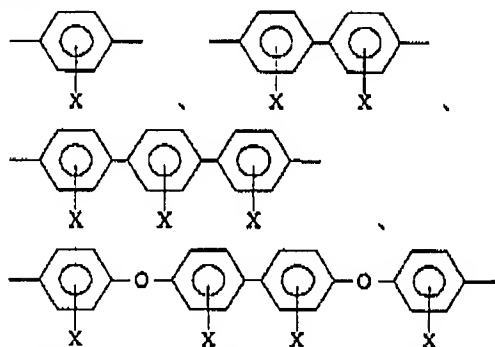
※の整数を表す。）一般式〔I I〕

〔化2〕



（式中 R³はテトラカルボン酸または其の誘導体を構成する4価の有機基であり、R⁴は

〔化3〕



より選ばれるジアミンを構成する2価の有機基であり、XはH、OH、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲンを表し、nは正の整数を表す。）で表される繰り返し単位を少なくとも10モル%以上含有し、且つ該ポリイミドの前駆体溶液を基板に塗布したのち、加熱することにより有機溶剤に不溶となるポリイミド樹脂であることを特徴とする液晶セル用配向処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶セル用配向処理剤に関するものであり、更に詳しくは液晶分子の基板に対する傾斜配向角がラビング条件に対してより安定化された液晶セル用配向処理剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ネマティック液晶分子を透明電極の付いたガラス或いはプラスチックフィルム等の透明基板にほぼ平行配向させる為の基板処理剤としては、従来よりポリイミド樹脂膜をはじめとする有機樹脂膜が最も一般的に使用されている。又液晶分子を一定方向に配向させるための配向処理方法としては、基板上に形成された有

機樹脂膜を布で一定方向にラビングする、いわゆるラビング法が工業的配向処理方法として最も一般的である。

【0003】この場合、ラビング処理された基板で液晶を挟持する事で、液晶分子がラビング方向に配向し、同時に基板表面に対して傾斜配向角を生ずる事が知られている。この傾斜配向角は液晶表示を均一に行う上で極めて重要であり、その大きさは特にポリイミド等の配向処理剤の性質により左右されることが知られている。

【0004】又液晶表示方式の中でも、一般にSTNと呼ばれる液晶表示方式に於いては、基板面に対して少なくとも数度以上の高い傾斜配向角を必要とされる。

【0005】ポリイミド等の有機樹脂膜により液晶分子を大きく傾斜配向させる方法としては、従来からポリイミド中に長鎖のアルキル基を導入する方法、或いはパーフルオロ基を有するジアミンを使用する方法などが知られており、例えば特開昭62-142099号、特開昭63-259515号、特開平1-262527号等に開示されたもの等を挙げることができる。これらの方法による液晶セル用配向処理剤を使用する事により、液晶分子を基板面に対して大きな傾斜配向角を持たせて配向させることが可能である。

【0006】更に、均一な表示を得る上で基板面内での傾斜配向角の均一性、安定性を高めることが重要である。特に傾斜配向角の熱的安定性或いはラビング処理による傾斜配向角の均一性を向上させることは実用上極めて重要性が高い。一般に配向処理剤として用いられるポリイミド樹脂は、ポリイミド自体が有機溶剤に不溶であり、該前駆体溶液を基板に塗布した後脱水閉環してポリイミド樹脂膜と為すものと、ポリイミド自体が有機溶剤に可溶な、いわゆる溶剤可溶性ポリイミドに大別される。

【0007】従来からSTN表示方式などに使用されているポリイミド樹脂は有機溶剤に溶解しないものが一般的であり、このためポリイミド樹脂の前駆体溶液を基板上に塗布し、これを加熱焼成することでポリイミド樹脂

(3)

特開平6-222368

3

4

膜を形成する方法が一般に採用されている。またこの様な有機溶剤に不溶なポリイミド樹脂では、一般に傾斜配向角の熱的な安定性が高く、液晶を注入したのちに加熱しても高い傾斜配向角を保持することが知られている。

【0008】一方、有機溶剤に可溶なポリイミドに於ける傾斜配向角は、熱的な安定性の面で必ずしも十分とは言えず、液晶注入後の加熱により傾斜配向角が大きく低下してしまうという問題を有している。この様な有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂の課題を改善する為には特願平3-202917号に示されるような方法を挙げることができ

【0009】

【発明が解決しようとする課題】一方、一定のラビング条件で処理したときの傾斜配向角が熱的に安定であっても、その傾斜配向角はラビング条件を変えることによって変化することがあり、傾斜配向角の熱的な安定性とラビングによる変化は必ずしも同じ要因に基づくものとは言い難い。このためラビングによる液晶傾斜角の安定性は、単に熱的な安定性の良否から判定し得るものではない。即ち、より均一な液晶表示を得るために、傾斜配向角の熱的な安定性とは別に、ラビングに対して安定で、均一な傾斜配向角を発現し得る手段が必要とされる。

【0010】一般に基板表面に形成されたポリイミド等の有機樹脂膜により液晶分子を一定方向に配向させるためには、樹脂膜面を布等で一定方向にラビングする事がなされている。このラビングによる配向処理方法は基板上に形成された樹脂膜面を布で擦る操作である事から、局部的には強く擦られた所と弱く擦られた所が生じ易いことが知られている。

*【0011】ポリイミドをはじめとする従来の配向処理剤では、ラビング強さにより傾斜配向角が変化することが知られており、特に数度以上の大きな傾斜配向角を発生させる樹脂膜では、弱くラビングした場合と強くラビングした場合で傾斜配向角が大きく異なったり、或いは強いラビングで傾斜配向角が低下してしまうという問題があった。

【0012】即ち、STN（スーパーツイステッドネマティック）表示方式などに代表される高い傾斜配向角を必要とする表示方式の場合には、ラビングにより基板面内での傾斜配向角の不均一が生じ易く、表示の均一性を従来以上に向上させる場合などに於いて改善が望まれていた。更には基板面内での傾斜配向角の均一性を高めるため、ラビングを強く十分に行うことがなされるが、従来の高い傾斜配向角を発生させ得る配向処理剤では、強くラビングする事により傾斜配向角が低下してしまい、液晶表示素子として必要な十分な傾斜配向角を得られないという問題があった。

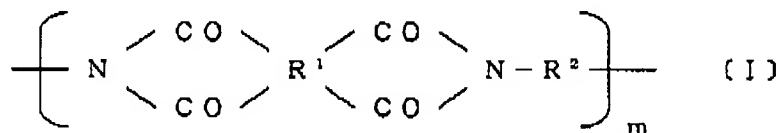
【0013】このため、従来からラビング強さによる傾斜配向角の変化を低減させた液晶セル用配向処理剤、もしくは強くラビング処理した際にでも傾斜配向角の低下しない配向処理剤の開発が強く望まれていた。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意努力検討した結果本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、一般式【I】で表されるポリイミド樹脂が

【0015】

【化4】

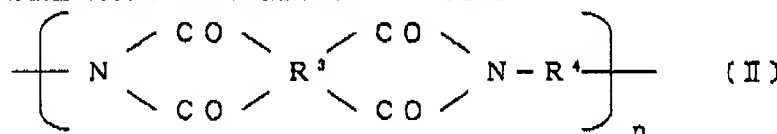


【0016】（式中 R¹はテトラカルボン酸または其の誘導体を構成する4価の有機基であり、R²はジアミンを構成する2価の有機基を表す。mは正の整数を表

す。）一般式【I】で表される

【0017】

【化5】



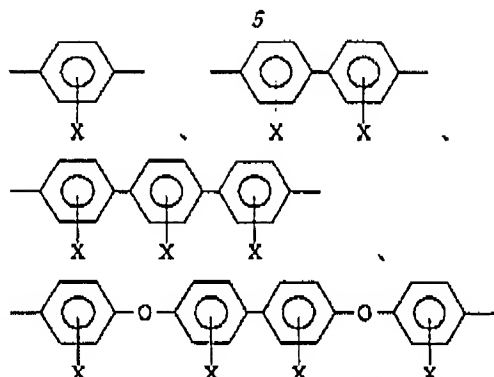
【0018】（式中 R³はテトラカルボン酸または其の誘導体を構成する4価の有機基であり、R⁴は

【0019】

【化6】

(4)

特開平6-222368

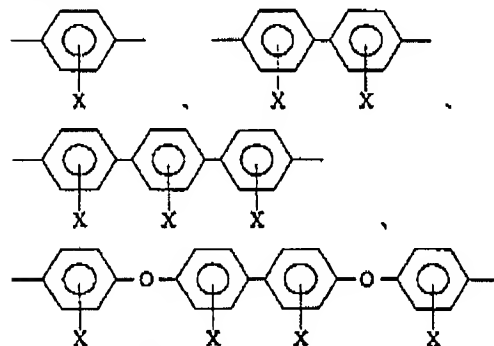


【0020】より選ばれたジアミンを構成する2価の有機基であり、XはH、OH、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲンを表し、nは正の整数を表す。)繰り返し単位を少なくとも10モル%以上含有し、且つ該ポリイミドの前駆体溶液を基板に塗布したのち、加熱することにより有機溶剤に不溶となるポリイミド樹脂であることを特徴とする液晶セル用配向処理剤に関するものである。

【0021】本発明の液晶セル用配向処理剤に使用される一般式【I】のポリイミドに於いて、ジアミンを構成するR²の少なくとも10モル%以上は

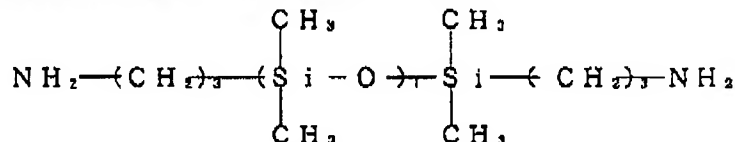
【0022】

【化7】



【0023】から選ばれたジアミン(以下ジアミン-Aと略称する)であることが必須である。ジアミン-Aが、全ジアミンの10モル%未満では、ラビング処理に対する傾斜配向角の安定性を得る上で必ずしも十分ではない。

【0024】また本発明は、一般式【I】で表されるポリイミド樹脂の前駆体溶液を基板に塗布した後、加熱す*



【0029】(lは1~10の整数を表わす)等のジアミノシロキサンが挙げられる。

【0030】又液晶傾斜配向角を高める目的で、4,

6

*ることにより有機溶剤に不溶となるポリイミド樹脂に関して為されたものである。即ち、本発明は、一般式【I】で表されるポリイミド樹脂の前駆体溶液を、透明電極の付いたガラス又はプラスチックフィルム等の透明基板の上にスピンコートもしくは印刷法等により塗布した後、加熱により有機溶剤に不溶なポリイミド樹脂膜とし、次いで該樹脂膜をラビング処理を施して液晶セル用配向処理剤として使用するものである。

【0025】ジアミン-Aの具体例としては、

10 p-フェニレンジアミン

1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン

4, 4'-ジアミノビフェニル

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル

3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル

3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル

3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル

3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル

4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル

等を挙げることができる。

【0026】本発明の液晶セル用配向処理剤に使用されるジアミンのうち、ジアミン-A以外のジアミンの具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

30

1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等の芳香族ジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルエーテル、ジアミノシクロヘキサン等の脂環式ジアミン、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン等の脂肪族ジアミン等が挙げられる。

40

【0027】更には、

【0028】

【化8】

4'-ジアミノ-3-ドデシルジフェニルエーテル、1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、2, 2-

(5)

特開平6-222368

ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕オクタン等に代表される長鎖アルキル基を有するジアミンを使用することが出来る。また、これらジアミンの1種または2種以上を混合して使用することもできる。

【0031】本発明の液晶セル用配向処理剤に使用されるテトラカルボン酸及びその誘導体は、得られるポリイミド樹脂の有機溶剤への溶解性を発現しない範囲であれば特に限定されるものではない。その具体例としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピ
10 フェニルテトラカルボン酸及びナフタレンテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸及びシクロヘキサンテトラカルボン酸等の脂環式テ
トラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物等が挙げられ
る。

【0032】又、これらのテトラカルボン酸及びその誘導体は1種であっても2種以上混合して使用しても良い。

【0033】本発明のポリイミド樹脂の製造方法は特に限定されるものではないが、一般的には1種もしくは2種以上のテトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンをモル比0.50~1.00または2.00~1.01の範囲で有機溶剤中で反応重合させて還元粘度が0.05
~3.0dl/g(温度30°CのN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl)のポリイミド樹脂前駆体を得、次いで脱水閉環させてポリイミド樹脂とする
方法を採用することができる。

【0034】この場合、テトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンの反応重合温度は-20~150°Cの任意の温度を採用することが出来るが、特に-5~100°Cの範囲が好ましい。

【0035】更に、ポリイミド樹脂前駆体の重合法としては通常は溶液法が好適である。溶液重合法に使用される溶剤の具体例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスル
40 ホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、及びブチラクトン等を挙げることが出来る。これらは単独でも、また混合して使用しても良い。更に、ポリイミド樹脂前駆体を溶解しない溶剤であっても、その溶剤を均一溶液が得られる範囲内で上記溶剤に加えて使用しても良い。

【0036】更に、ポリイミド樹脂前駆体をポリイミド樹脂に転化するには、加熱により脱水閉環する方法が採用される。この加熱脱水閉環温度は、150~450°C、好ましくは170~350°Cの任意の温度を選択す
50

ることができる。この脱水閉環に要する時間は、反応温度にもよるが30秒~10時間、好ましくは5分~5時間が適当である。

【0037】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン32.841g、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル4.256gをN-メチル-2-ピロリドン321.35g中に溶解させ、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.416gを加えて、室温で3時間撹拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0038】この溶液をNMPにより総固形分4重量%に希釈後、透明電極付きガラス基板に3500rpmでスピンコートし、次いで250°Cで60分間熱処理して厚さ1000オングストロームのポリイミド樹脂膜を形成した。次にラビング強さに対する液晶傾斜配向角の変化を評価するため、形成されたポリイミド樹脂膜を布でラビングする際、ポリイミド膜面へのラビング布(古川化工株式会社製:YO-15N)の毛先の押し込み長さを0.15mm及び0.6mmに変えてラビングした。このようにラビング処理された各々の基板を50μmのスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組立て、次いで液晶(メルク社製:ZLI-2293)を注入して基板に対して平行配向したセルを作成した。

【0039】ラビング強さを変えて作成したセルについて結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで5.1°、0.6mmと強くラビングしたセルでは5.4°であり、ラビング強さによる液晶傾斜配向角の変化が極めて小さいものであった。又これらのセルをクロスニコル中で回転したところ明瞭な明暗が見られ、ラビング方向に良好に配向していることを確認した。

【0040】実施例2

2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン4.10gをN-メチル-2-ピロリドン200.0gに加え、撹拌して均一溶液とした後、n-ヘキサデシル無水コハク酸6.48gを加えて室温で4時間撹拌を続けた。この溶液を大量の水の中に投入し、析出した白色沈殿物をろ過後、30°Cで8時間減圧乾燥し、炭素数16のアルキル鎖を有するジイミド化合物前駆体を調整した。次に2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン32.841g、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル4.256gをN-メチル-2-ピロリドン321.35g中に溶解させ、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.416gを加えて、室温で3時間撹拌

9

して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0041】このポリイミド樹脂前駆体30gにN-メチル-2-ピロリドン70gと前期ジイミド化合物0.3gを添加し、十分攪拌して均一溶液とした。以下、実施例1と同様にして、液晶セルを作成した。ラビング強さを変えて作成したセルについて結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで5.8°、0.6mmと強くラビングしたセルでは6.0°であり、ラビング強さによる液晶傾斜配向角の低下は見られなかった。

【0042】またこれらのセルをクロスニコル中で回転したところ明瞭な明暗が見られ、ラビング方向に良好に配向していることを確認した。

【0043】実施例3

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン29.557g、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル3.821g、n-ヘキサデシルアミン4.829gをN-メチル-2-ピロリドン327.64g中に溶解させ、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.416gを加えて、室温で3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0044】以下、実施例1と同様にして、液晶セルを作成した。ラビング強さを変えて作成したセルについて結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで12.1°、0.6mmと強くラビングしたセルでは10.9°であり、ラビング強さによる液晶傾斜配向角の変化が小さいものであった。

【0045】またこれらのセルをクロスニコル中で回転したところ明瞭な明暗が見られ、ラビング方向に良好に配向していることを確認した。

【0046】実施例4

1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン41.477g、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル4.246gをN-メチル-2-ピロリドン370.23g中に溶解させ、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.416gを加えて、室温で3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0047】以下、実施例1と同様にして、液晶セルを作成した。ラビング強さを変えて作成したセルについて結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで9.3°、0.6mmと強くラビングしたセルでは8.0°であり、ラビング強さによる液晶傾斜配向角の変化は小さいものであった。

【0048】又これらのセルをクロスニコル中で回転し

(6)

特開平6-222368

10

たところ明瞭な明暗が見られ、ラビング方向に良好に配向していることを確認した。

【0049】実施例5

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン24.631g、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル4.246g、及び1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン5.849gをN-メチル-2-ピロリドン320.39g中に溶解させ、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.416gを加えて、室温で3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0050】以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。ラビング強さを変えて作成したセルについて結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで5.5°、0.6mmと強くラビングしたセルでは5.6°であり、ラビング強さによる液晶傾斜配向角の変化が極めて小さいものであった。

【0051】またこれらのセルをクロスニコル中で回転したところ明瞭な明暗が見られ、ラビング方向に良好に配向していることを確認した。

【0052】実施例6

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン28.736g、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル2.123g、及び1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン5.849gをN-メチル-2-ピロリドン319.15g中に溶解させ、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.416gを加えて、室温で3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0053】以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。ラビング強さを変えて作成したセルについて結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで6.3°、0.6mmと強くラビングしたセルでは5.6°であり、ラビング強さによる液晶傾斜配向角の変化が小さいものであった。

【0054】又これらのセルをクロスニコル中で回転したところ明瞭な明暗が見られ、ラビング方向に良好に配向していることを確認した。

【0055】実施例7

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン24.631g、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル4.246g、及び1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン5.849gをN-メチル-2-ピロリドン320.39g中に溶解させ、これにピロメリット酸二無水物21.590gを加えて、室温で3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。

11

【0056】ラビング強さを変えて作成したセルについて結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで7.2°、0.6mmと強くラビングしたセルでは6.0°であり、ラビング強さによる液晶傾斜配向角の変化が小さいものであった。又これらのセルをクロスニコル中で回転したところ明瞭な明暗が見られ、ラビング方向に良好に配向していることを確認した。

【0057】実施例8

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル16.984g、1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン5.849gをN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略称する。)251.75g中に溶解させ、これにピロメリット酸二無水物21.594gを加えて、室温で3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0058】以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。ラビング強さを変えて作成したセルについて結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで4°、0.6mmと強くラビングしたセルでは5.4°であり、ラビング強さによる液晶傾斜配向角の低下は見られなかった。

【0059】実施例9

3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル17.296g、1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン5.849gをN-メチル-2-ピロリドン253.52g中に溶解させ、これにピロメリット酸二無水物21.594gを加えて、室温で3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0060】以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。ラビング強さを変えて作成したセルについて結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで5°、0.6mmと強くラビングしたセルでは6.3°であり、ラビング強さによる液晶傾斜配向角の低下は見られなかった。

【0061】実施例10

4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル29.475g、1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン5.849gをN-メチル-2-ピロリドン323.77g中に溶解させ、これにピロメリット酸二無水物21.594gを加えて、室温で3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0062】以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。ラビング強さを変えて作成したセルについて結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで3.9°、0.6mmと強くラビングしたセルで

(7)

特開平6-222368

12

ルでは4.4°であり、ラビング強さによる液晶傾斜配向角の低下は見られなかった。

【0063】比較例1

実施例1に於いて、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルを使用せず、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン41.052g、をN-メチル-2-ピロリドン343.76g中に溶解させ、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.415gを加えて、室温で3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0064】以下、実施例1と同様にして液晶セルを作成した。ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで5.1°、0.6mmと強くラビングしたセルでは3.8°であり、強くラビングすることにより液晶傾斜配向角の低下が見られた。

【0065】比較例2

比較例1と同様に、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルを使用せず、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン41.052g、をN-メチル-2-ピロリドン343.76g中に溶解させ、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.415gを加えて、室温で3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0066】このポリイミド樹脂前駆体30gにN-メチル-2-ピロリドン70gと前期実施例2と同様にして調製した炭素数16のアルキル鎖を有するジイミド化合物0.3gを添加し、十分攪拌して均一溶液とした。以下、実施例1と同様にして、液晶セルを作成した。ラビング強さを変えて作成したセルについて結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで6.5°、0.6mmと強くラビングしたセルでは4.8°であり、強くラビングすることにより液晶傾斜配向角の低下が見られた。

【0067】比較例3

2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン36.947g、n-ヘキサデシルアミン4.829gをN-メチル-2-ピロリドン347.87g中に溶解させ、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.416gを加えて、室温で3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0068】以下、実施例1と同様にして、液晶セルを作成した。ラビング強さを変えて作成したセルについて結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビングしたセルで10.0°、0.6mmと強くラビングしたセルでは5.7°であり、ラビング強さによる液晶傾斜配向角は大きく低下するものであった。

【0069】比較例4

1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビ

(8)

特開平6-222368

13

ス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン
51.846gをN-メチル-2-ピロリドン429,
05g中に溶解させ、これにシクロブタンテトラカルボ
ン酸二無水物19.416gを加えて、室温で3時間攪
拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0070】以下、実施例1と同様にして、液晶セルを
作成した。ラビング強さを変えて作成したセルについて
結晶回転法により液晶傾斜配向角を測定したところ、ラ
ビング布の毛先押し込み長さが0.15mmで弱くラビ
ングしたセルで10.3°、0.6mmと強くラビング
したセルでは4.2°であり、ラビング強さにより晶傾
斜配向角は大きく低下するものであった。

【0071】比較例5

2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニ
ル〕プロパン32.841gと1-ドデカノキシ-2,
4-ジアミノベンゼン5.849gとをN-メチル-2-
ピロリドン329.27g中に溶解させ、これにシク
ロブタンテトラカルボン酸二無水物19.416gを加
えて、室温で3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂
前駆体を調製した。

【0072】以下、実施例1と同様にして液晶セルを作
成した。ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mm

14

で弱くラビングしたセルで7.3°、0.6mmと強く
ラビングしたセルでは5.1°であり、液晶傾斜配向角
はラビング強さにより低下した。

【0073】比較例6

2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニ
ル〕プロパン32.841g、1-ドデカノキシ-2,
4-ジアミノベンゼン5.849gをN-メチル-2-
ピロリドン341.61g中に溶解させ、これにピロメ
リット酸二無水物21.594gを加えて、室温で3時
間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製し
た。

【0074】以下、実施例1と同様にして液晶セルを作
成した。ラビング布の毛先押し込み長さが0.15mm
で弱くラビングしたセルで8.0°、0.6mmと強く
ラビングしたセルでは4.1°であり、液晶傾斜配向角
はラビング強さにより大きく低下した。

【0075】

【発明の効果】本発明の液晶配向処理剤を使用すること
により、ラビング処理条件による液晶傾斜配向角の変化
を低減させより均一な液晶傾斜配向角を得ることが可能
である。また更には強いラビング条件でも高い液晶傾斜
配向角を得ることが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 袋 裕善

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内